

## 功能材料

## 一例钢基 MOF 的合成、结构及甲烷存储性能

张玉凤<sup>1</sup>, 裴浩楠<sup>1</sup>, 樊小青<sup>1</sup>, 周洁<sup>2</sup>, 刘腾龙<sup>2</sup>, 薛东旭<sup>2</sup>

(1. 太原科技大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024; 2. 陕西师范大学 化学化工学院, 陕西 西安 710062)

**摘要:** 以四水合硝酸铟为金属盐、1,3,5-三(4-羧基苯基)苯(BTB)为配体、冰醋酸为模板剂, 利用金属离子( $\text{In}^{3+}$ )与 BTB 的配位自组装特性, 采用溶剂热法制备了非穿插型金属有机骨架材料(MOF)(In-BTB)。通过 XRD、TG、 $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线对其进行了表征, 探究了 In-BTB 对甲烷的吸附量和工作能力。结果表明, In-BTB 具有较高的比表面积( $2487 \text{ m}^2/\text{g}$ )和永久孔隙结构, 孔体积为  $1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。在 273 K、8 MPa 条件下, In-BTB 对甲烷的质量工作能力为  $397 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $0.29 \text{ g/g}$ )。该材料还表现出良好的可重复性, 在 273 K、8 MPa 条件下原位测试 3 次后, 甲烷工作能力仍能保持在  $380 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上。

**关键词:** 钢基有机骨架材料; 甲烷存储; 清洁能源; 模板剂; 比表面积; 功能材料

**中图分类号:** O614; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2024)05-1008-06

## Synthesis, structure, and methane storage capacity of an indium-based organic framework

ZHANG Yufeng<sup>1</sup>, PEI Haonan<sup>1</sup>, FAN Xiaoqing<sup>1</sup>, ZHOU Jie<sup>2</sup>,  
LIU Tenglong<sup>2</sup>, XUE Dongxu<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. School of Chemistry &amp; Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, Shaanxi, China)

**Abstract:** Non-interpenetrating metal-organic framework (MOF) (In-BTB) were prepared by solvothermal method using indium nitrate tetrahydrate as metal salt, 1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene (BTB) as ligand and acetic acid as template, taking advantage of the self-assembly properties of metal ion ( $\text{In}^{3+}$ ) and BTB. The MOF In-BTB was characterized by XRD, TG and  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm, and evaluated for its adsorption and storage capacity for methane. The result showed that In-BTB exhibited a high specific surface area of  $2487 \text{ m}^2/\text{g}$  and a permanent porous structure with a pore volume of  $1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ . The mass working capacity of In-BTB for methane was  $397 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $0.29 \text{ g/g}$ ) at 273 K and 8 MPa. The In-BTB also showed good repeatability, with the methane working capacity remaining above  $380 \text{ cm}^3/\text{g}$  after three *in-situ* tests at 273 K and 8 MPa.

**Key words:** indium-based organic framework; methane storage; clean energy; template agents; specific surface area; functional materials

人类目前面临着两个重大挑战: 能源短缺和环境污染。如果将全球对石油和煤炭等传统化石燃料的依赖转向清洁和可持续的能源, 就有可能实现“碳达峰”和“碳中和”。甲烷作为一种相对清洁的能源,

其燃烧释放的二氧化碳量更低, 因此, 在应对上述挑战方面具有很高的价值。然而, 甲烷较低的能量存储密度限制了其大规模运输。目前, 提高甲烷存储密度的方法主要有: 压缩天然气(CNG)、液化天

收稿日期: 2023-12-20; 定用日期: 2024-01-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231097

基金项目: 国家自然科学基金项目(22301212, 21871170); 山西省基础研究计划青年项目(202203021222194); 太原科技大学博士科研启动金项目(20222066); 来晋优秀博士奖励项目(20232061)

作者简介: 张玉凤(1991—), 女, 讲师, E-mail: 2022024@tyust.edu.cn。

然气 (LNG) 和吸附天然气 (ANG)。压缩天然气和液化天然气不仅操作条件复杂, 而且面临较高的存储成本和安全风险等。相比于压缩天然气和液化天然气, 吸附天然气是能耗更低、安全性更高的存储技术<sup>[1-3]</sup>。该项技术研究的重点是开发稳定和高效的多孔吸附材料。

美国能源部对吸附天然气设定了一个极富挑战性的目标: 在室温 (298 K) 下, 质量吸附量达到 0.5 g/g, 体积吸附量达到 263 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup><sup>[4]</sup>。传统的天然气存储材料主要集中于沸石、活性炭等多孔材料, 它们的比表面积相对较低, 结构修饰困难, 因此导致甲烷存储容量不足<sup>[5]</sup>。相比之下, 金属有机骨架材料 (MOFs) 作为新兴的晶态多孔材料, 具有比表面积较高、孔尺寸可调节和易于功能化等特点, 在储气<sup>[6-7]</sup>、分离<sup>[8-11]</sup>、催化<sup>[12]</sup>、吸附等方面具有广泛的应用<sup>[13-15]</sup>, 在甲烷存储方面也取得一些进展<sup>[3,16]</sup>。吸附量和工作能力是衡量 MOFs 甲烷存储性能的重要指标。大量的实验数据和理论计算结果已证明, 具有超高孔隙率的 MOFs 通常具有高的吸附量和工作能力, 如 MOF-210、MOF-205<sup>[17]</sup>、NU-1501-Al<sup>[18]</sup>等材料。但要实现 MOF 材料在甲烷存储领域的商业应用, 仍然面临一些挑战, 如 MOF 材料的稳定性、成本效益以及工业化生产等。

2016 年, YU 等<sup>[19]</sup>将硝酸铜 [In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 与 1,3,5-三(4-羧基苯基)苯 (BTB) 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMA)、浓 HNO<sub>3</sub> (三者体积比 3:3:0.1) 中, 经 120 °C 溶剂热反应 4 d 制备了 InOF-9。该 MOF 具有二重穿插网络结构, 孔径大小为 2.756 nm×3.387 nm, 属于介孔材料。尽管其孔径较大, 但其稳定性较差, 未经交换前的氮气吸附量低。为了改善其性能, 研究人员使用超临界二氧化碳交换方法, 使其 BET 比表面积提高至 1122 m<sup>2</sup>/g, 孔体积为 0.46 cm<sup>3</sup>/g, 但仍与理论孔体积 1.34 cm<sup>3</sup>/g 相差较大, 在甲烷存储应用方面受限。

本文拟以 In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 与 BTB 为原料, 利用金属离子与配体的配位自组装特性, 采用溶剂热法合成 In-BTB, 并通过调节有机模板剂 (冰醋酸) 来制备 InOF-9 的同分异构体 (非穿插型 MOF) In-BTB。结合 XRD、N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温测试等, 对 In-BTB 的甲烷存储性能进行系统研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

四水合硝酸铜 [In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O]、1,3,5-三(4-羧基苯基)苯 (BTB), AR, 北京华威锐科化工有限公司; 冰醋酸、二氯甲烷、DMF, AR, 国药集团化学

试剂有限公司。

D8 Venture 型单晶 X 射线衍射仪 (XRD)、D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪 (PXRD)、Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; Autosorb iQ-3 型低压气体吸附仪, 美国 Quantachrome Instruments 公司; BELSORP-HP 型高压物理吸附仪, 日本 Microtracbel 公司; Q600SDT 型热重分析仪 (TG), 北京恒久实验设备有限公司。

### 1.2 In-BTB 的制备

将 13.0 mg (0.04350 mmol) In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、14.3 mg (0.03265 mmol) BTB、2.5 mL DMF 和 0.15 mL 冰醋酸置于 20 mL 闪烁瓶中超声分散均匀后密封, 放置于 105 °C 烘箱中加热 48 h, 随后自然冷却至室温, 用新鲜的 DMF 洗涤数次, 得到无色块状晶体 In-BTB, 产量为 8 mg, 产率为 35% (按配体计算)。该化合物的分子简式为 [Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[In<sub>3</sub>(BTB)<sub>4</sub>]<sub>x</sub>(solvent), 其中 *x* 代表溶剂分子的个数。

### 1.3 表征与测试

#### 1.3.1 晶体结构测试

单晶数据通过 APEX2 软件还原<sup>[20]</sup>, 使用 SaintPlus 6.01 进行数据集成和还原<sup>[21]</sup>。采用 SADABS 中的多扫描方法进行吸收校正<sup>[22]</sup>。使用 APEX3 中内置的 XPREP 确定空间群。通过直接法解析结构, 并利用 OLEX2 中的 SHELXT 全矩阵最小二乘法对晶体进行精修<sup>[23]</sup>。对非氢原子的各向异性位移参数进行精修, 设置氢原子的各向同性位移参数为它们所连接的主体原子的 1.2×*U*<sub>eq</sub>, 从而计算氢原子的位置。结构中严重无序溶剂分子使用 PLATON 程序中内置的 Squeeze 程序处理<sup>[24]</sup>。晶体学数据及结构精修见表 1, CCDC: 2312974。

#### 1.3.2 XRD 表征

通过粉末 X 射线衍射仪进行 XRD 表征。使用 Cu K<sub>α</sub> 辐射 ( $\lambda=0.154178$  nm), 管电流 40 mA, 管电压 40 kV, 扫描范围为 4°~50°, 扫描速率为 5 (°)/min。

#### 1.3.3 TG 测试

使用热重分析仪在氮气气氛下, 将样品放置在氧化铝容器中进行测试, 升温速率为 5 °C/min。

#### 1.3.4 低压气体吸附-脱附测试

用低压气体吸附仪测定 In-BTB 对 N<sub>2</sub> (体积分数为 99.999%) 和 CH<sub>4</sub> (体积分数为 99.999%) 的吸附, 相对压力 ( $p/p_0$ ) 0~0.1 MPa。氮气吸附通过液氮控制在 77 K; CH<sub>4</sub> 吸附通过装有乙二醇与水混合物的循环水浴控温。采用 BET 模型从 77 K 下的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线中确定材料的比表面积, 相对压力区间的选取需满足 WALTON 等<sup>[25]</sup>提出的两个条件: (1) 吸附量 (*Q*) 随  $p/p_0$  的升高而增大; (2) 以 *Q* 对  $p/p_0$  作图为 *y* 轴正截距的一直线。孔径分布通过圆柱形/

球形 NLDFT 孔隙模型系统进行。

表 1 In-BTB 的晶体学数据  
Table 1 Crystal data of In-BTB

样品名	In-BTB
分子简式	C <sub>36</sub> H <sub>20</sub> InO <sub>8</sub>
相对分子质量	695.34
温度/K	152.98
晶系	正交晶系
空间群	I222
a/nm	2.32411(15)
b/nm	2.64521(17)
c/nm	4.12300(3)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
单胞体积/nm <sup>3</sup>	25.347(3)
单位单胞中所含分子个数	6
单胞密度/(g/cm <sup>3</sup> )	0.2733
衍射线波长/mm <sup>-1</sup>	1.200
单胞中电子的数目	2094.0
晶体尺寸/mm <sup>3</sup>	0.06×0.04×0.02
衍射光源种类	Cu K <sub>α</sub> (λ=0.154178 nm)
2θ/°	5.062~122.698
衍射指标 (h,k,l) 范围	-26 ≤ h ≤ 26, -29 ≤ k ≤ 27, -38 ≤ l ≤ 45
衍射点收集	41499
独立衍射点	16256 [R <sub>int</sub> = 0.0559, R <sub>sigma</sub> = 0.0645]
数据限制性参数	16256/78/258
基于 F <sup>2</sup> 的 GOOF 值	1.114
对于可观测衍射点的残差因子 R 值	R <sub>1</sub> =0.0672, wR <sub>2</sub> =0.2322
对于全部衍射点的残差因子 R 值	R <sub>1</sub> =0.0773, wR <sub>2</sub> =0.2446
精修后残余电子密度的峰/谷值/(e/Å <sup>3</sup> )	1.24/-1.47

注: 1 Å=0.1 nm。

样品的活化: 将 In-BTB 用二氯甲烷交换, 每 8 h 交换一次, 连续交换 3 d 后真空条件下于 40 °C 脱气 12 h 除去客体分子。

### 1.3.5 高压甲烷吸脱附测试

在 0~8 MPa 范围内, 用高压物理吸附仪测定 In-BTB 在 298、273 K 下对高压甲烷的吸脱附等温线, 测试温度通过装有乙二醇与水混合物的循环水浴控温。通过高纯氮气确定样品池的死体积, 通过减去相同测试条件下空样品池的背景吸附, 对吸附

数据进行校正, 得到最终质量过量吸附量 [n<sub>ex</sub>(P,T), 单位 cm<sup>3</sup>/g], 通过下式计算质量总吸附量:

$$n_{\text{tot}}(P,T) = n_{\text{ex}}(P,T) + \rho_{\text{gas}}(P,T) \times V_p \quad (1)$$

式中: n<sub>tot</sub>(P,T) 为质量总吸附量, cm<sup>3</sup>/g; ρ<sub>gas</sub>(P,T) 是不同压力 (P) 和温度 (T) 下甲烷的密度, g/cm<sup>3</sup>; V<sub>p</sub> 是孔体积, cm<sup>3</sup>/g。

### 1.3.6 循环使用实验

吸附完甲烷的样品不经任何处理直接用于下次实验, 测试其在 273 K、8 MPa 条件下的吸附量, 重复测试 3 次。

## 2 结果与讨论

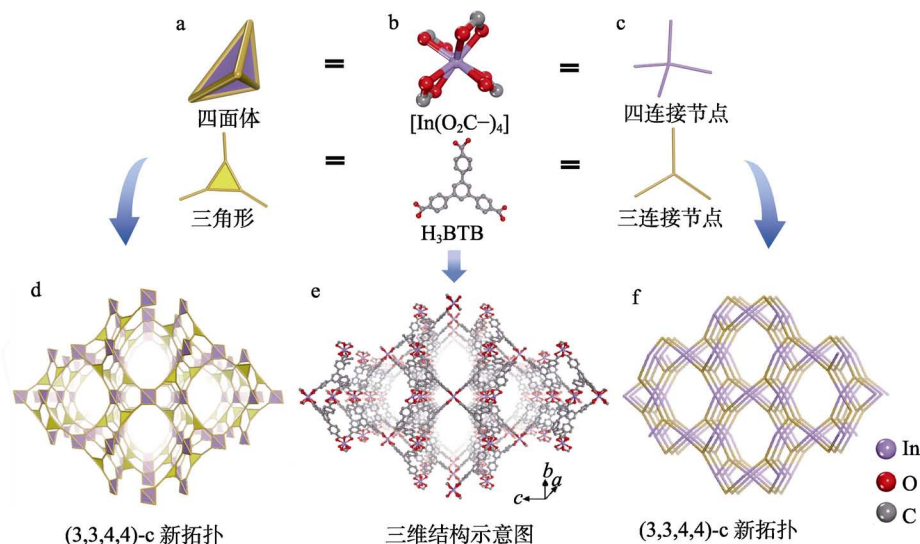
### 2.1 晶体结构分析

图 1 为 In-BTB 的结构示意图。

单晶结构表明, In-BTB 属于正交晶系, 空间群为 I222, 单胞为 a = 2.32411 nm, b = 2.64521 nm, c = 4.12300 nm, V = 25.347 nm<sup>3</sup>。在一个不对称单元里, 存在 3/4 个 In<sup>3+</sup> 和完全脱质子的 BTB<sup>3-</sup> 配体。每一个 In<sup>3+</sup> 均与 4 个 BTB 配体羧基上的氧原子进行双齿配位, 形成单核四面体构型的无机构筑单元 (MBB) [In(O<sub>2</sub>C—)<sub>4</sub>], 每一个 MBB 通过脱质子的配体 BTB<sup>3-</sup> 连接形成三维网络结构, 配体在配位过程中发生一定程度的扭曲。不论从 a、b 还是 c 轴方向观察, 均为“通道型”结构, 且 a 轴方向上, 最大通道尺寸为 1.2 nm×1.9 nm。

为进一步理解 In-BTB 的结构, 利用 Topos4.0 采用扩张版法将 [In(O<sub>2</sub>C—)<sub>4</sub>] 分子结构单元简化成四面体, 有机配体简化成扩张版的三角形, 从而得到了 (3,3,4,4)-c 连接的新拓扑, 其施莱夫利符号为 {6.8.10}{6.8<sup>2</sup>}{6<sup>2</sup>.8<sup>2</sup>.10<sup>2</sup>}{6<sup>2</sup>.8<sup>3</sup>.10}{6<sup>2</sup>.8<sup>4</sup>}{6<sup>2</sup>.8}。然后采用节点法对其进行分析。三酸配体可简化成三连接的节点, 单核 In 简化为四连接节点, 从而得到一个 (3,3,4,4) 连接的网络, 施莱夫利符号与前一种简化方式相同。PLATON 软件<sup>[24]</sup> 计算得到 In-BTB 孔隙率为 87.6%, 该结构密度为 0.2733 g/cm<sup>3</sup>。

文献[19]制备的 InOF-9 属于三方晶系, 空间群为 R-3, 单胞参数为 a = b = 4.4874 nm, c = 4.2074 nm, V = 73.373 nm<sup>3</sup>。每一个不对称单元包含两个晶体学上独立的 In<sup>3+</sup>, 以及 8/3 个脱质子的配体 BTB<sup>3-</sup>, 它们连接形成具有二重穿插的三维网络结构。该结构具有纳米尺度的立方八面体笼, 每个笼由 12 个金属和配体构成, 包含 8 个三角形窗口和 6 个方型窗口, 笼尺寸为 3.387 nm×2.756 nm。由此可以看出, In-BTB 和 InOF-9 均由单核四连接的 [In(O<sub>2</sub>C—)<sub>4</sub>] 与 BTB<sup>3-</sup> 构成, 但结构上区别很大。



a—无机次级结构单元和有机配体分别简化为四面体和三角形；b—无机和有机分子结构单元；c—无机和有机部分分别简化成四连接和三连接节点；d—用扩张版法简化后的拓扑图；e—In-BTB 的三维结构示意图；f—节点法简化后的拓扑图

图 1 In-BTB 的结构示意图

Fig. 1 Schematic representation of In-BTB structure

## 2.2 XRD 和 TG 结果分析

图 2 为不同处理方法后 In-BTB 的 XRD 谱图和 TG 曲线。

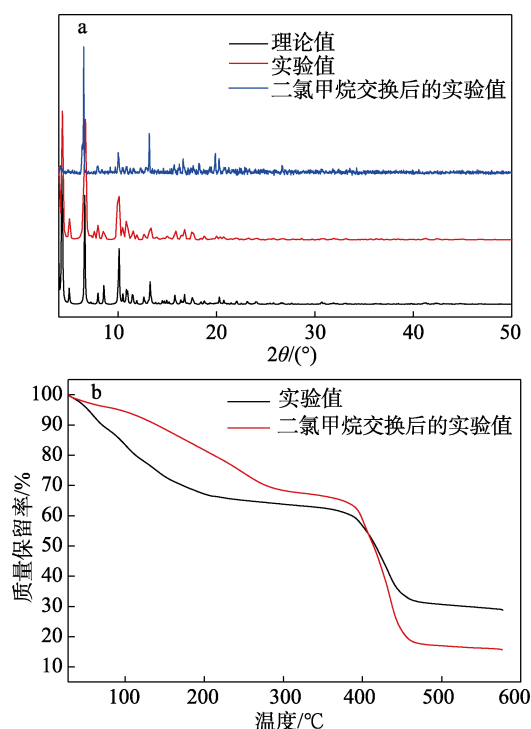


图 2 不同处理方法后 In-BTB 的 XRD 谱图 (a) 和 TG 曲线 (b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and TG curves (b) of In-BTB after different treatments

从图 2a 的 XRD 谱图可以看出, 原始合成 In-BTB 样品为纯相, 无杂质; 经过 3 d 的二氯甲烷

交换后, 粉末衍射峰与由单晶模拟的衍射峰吻合度很高, 表明 In-BTB 在交换过程中结构未发生坍塌, 具有较好的化学稳定性。

从图 2b 的 TG 曲线可以看出, In-BTB 主要存在两个阶段的失重。第一阶段为 30~200 °C 之间, 主要是由骨架中游离的、孔道表面的以及配位的溶剂和水分子的失去所致; 在 200~370 °C 之间出现平台区, 说明客体分子已被完全除去; 第二阶段为 375 °C 后, TG 曲线急速下降, 表明 In-BTB 骨架开始坍塌。经过二氯甲烷交换的样品也存在两个失重阶段, 275 °C 以前失去二氯甲烷分子以及未交换的 *N,N*-二甲基甲酰胺; 375 °C 后, 骨架也开始坍塌。

## 2.3 低压气体吸附结果分析

按 1.3.4 节进行测试, 图 3 为 In-BTB 的  $N_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图。从图 3 可以看出, In-BTB 具有永久孔隙结构 (图 3a),  $N_2$  吸附-脱附等温线为典型的 I 型等温线, 而且吸附线与脱附线完全重合, 没有回滞环, 表明该结构属于微孔材料。经计算, In-BTB 最高吸附量为  $692 \text{ cm}^3/\text{g}$ , BET 比表面积为  $2487 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。高于文献[19]经过超临界二氧化碳交换得到的 InOF-9, 其 BET 比表面积 ( $1122 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和孔体积 ( $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$ )。从孔径分布图 (图 3b) 可以看出, In-BTB 孔径大小分布在 1~2 nm, 与理论上的孔径 (1.2~1.9 nm) 相符合。此外, In-BTB 在相对压力 0~0.1 MPa, 273 和 298 K 下的甲烷吸附等温线整体均呈线性, 说明 In-BTB 骨架与甲烷之间作用力很弱, 在 0.1 MPa 下最高吸附量分别为 13.2 和  $6.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

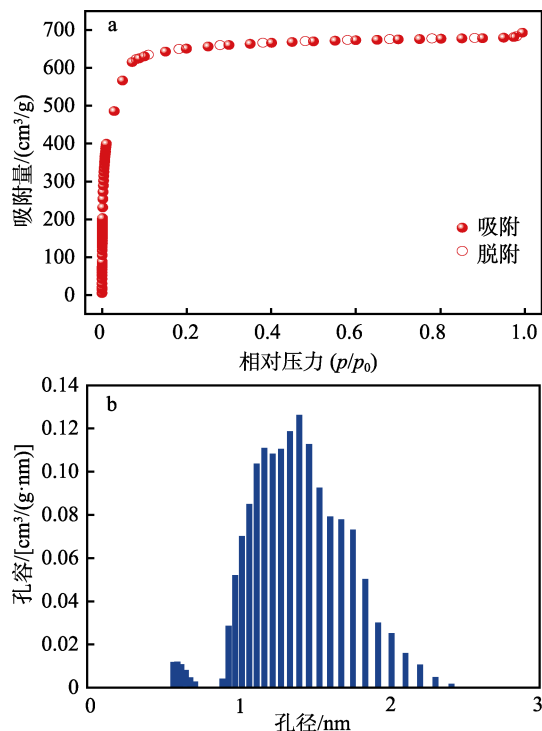


图 3 In-BTB 的  $N_2$  吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)  
Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of In-BTB

## 2.4 高压气体吸附结果分析

图 4 为 In-BTB 在 273 和 298 K 下对  $CH_4$  的总吸附-脱附等温线, 以及文献中 MOFs 在 8 MPa、273 K 下对甲烷吸附量的对比图。

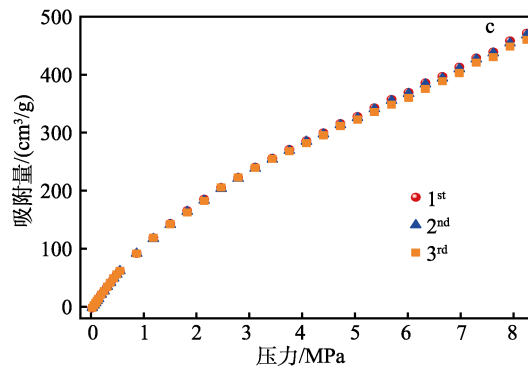
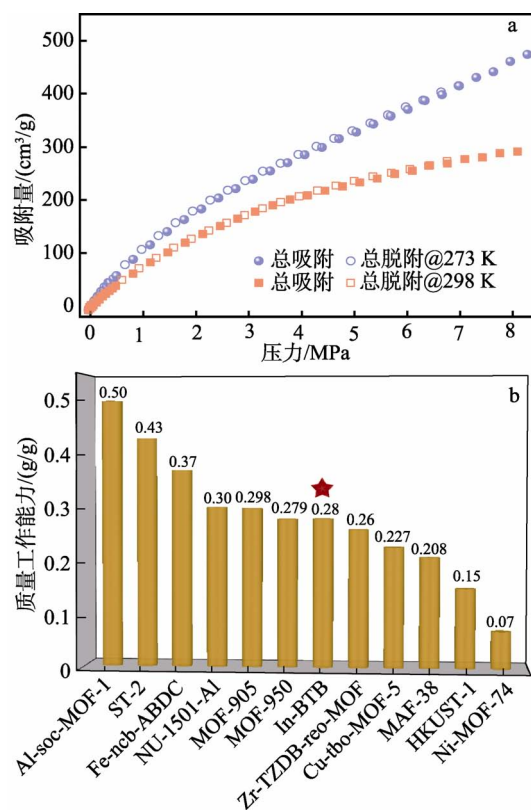


图 4 In-BTB 在 273 和 298 K 下对  $CH_4$  的总吸附-脱附等温线 (a); 273 K、8 MPa 下 In-BTB 和 MOFs<sup>[18,26-33]</sup> 工作能力对比 (b); 在 273 K、8 MPa 条件下 In-BTB 对甲烷的重复性测试 (c)

Fig. 4 Total adsorption-desorption isotherms of In-BTB at 273 and 298 K (a); Comparison of In-BTB and MOFs<sup>[18,26-33]</sup> working capacity at 273 K and 8 MPa (b); Recyclability performance of In-BTB for methane at 8 MPa and 273 K (c)

从图 4a 可以看出, 在 298 K 和 8 MPa 条件下, In-BTB 对甲烷的吸附量为  $290 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $0.21 \text{ g/g}$ )。在 298 K 和 0.5 MPa 条件下, In-BTB 对甲烷的吸附量为  $43 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $0.03 \text{ g/g}$ ), 因此, 其在 298 K 和 8 MPa 条件下的质量工作能力为  $247 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $0.18 \text{ g/g}$ ) (质量工作能力 = 8 MPa 下的吸附量 - 0.5 MPa 下的吸附量)。该数值远低于相同条件 (298 K 和 8 MPa) 下没有开放金属位点的大孔结构, 如 MOF-210<sup>[17]</sup> ( $0.45 \text{ g/g}$ )、Al-soc-MOF<sup>[29]</sup> ( $0.42 \text{ g/g}$ ) 和 ST-2<sup>[30]</sup> ( $0.36 \text{ g/g}$ ); 接近于没有开放金属位点的 3W-ROD-2-OH<sup>[34]</sup> ( $0.20 \text{ g/g}$ ); 高于有大量开放金属位点的 MOFs, 如 HKUST-1 ( $0.16 \text{ g/g}$ )<sup>[32]</sup> 和 Ni-MOF-74<sup>[32]</sup> ( $0.09 \text{ g/g}$ ) 等。

当温度降低至 273 K 时, In-BTB 在 8 MPa 的吸附量和工作能力分别提高至  $457 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $0.33 \text{ g/g}$ ) 和  $397 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $0.29 \text{ g/g}$ )。与 298 K 的工作能力 ( $0.18 \text{ g/g}$ ) 相比, 增加了  $0.11 \text{ g/g}$ , 但仍低于相同条件下的 Al-soc-MOF-1<sup>[29]</sup> ( $0.50 \text{ g/g}$ ) 和 ST-2<sup>[30]</sup> ( $0.43 \text{ g/g}$ ) 的工作能力; 接近于 NU-1501-Al<sup>[18]</sup> ( $0.30 \text{ g/g}$ ); 高于 Zr-TZDB-reo-MOF<sup>[31]</sup> ( $0.26 \text{ g/g}$ )、HKUST-1<sup>[32]</sup> ( $0.15 \text{ g/g}$ ) 和 Ni-MOF-74<sup>[32]</sup> ( $0.07 \text{ g/g}$ ) (图 4b)。

## 2.5 In-B TB 的甲烷存储机理推测

为更深入地理解 In-BTB 的甲烷存储机理, 使用 Virial 方程对甲烷吸附数据进行拟合<sup>[35]</sup>, 经 Clausius-Clapeyron 方程计算得到其零点吸附焓为  $11.37 \text{ kJ/mol}$ 。该数值低于具有开放金属位点的 MOFs, 如 PCN-14<sup>[36]</sup> ( $18.7 \text{ kJ/mol}$ )、Cu-tbo-MOF-5<sup>[33]</sup> ( $20.4 \text{ kJ/mol}$ ) 等。这与 In-BTB 在 0.1 MPa 条件下具有较低的甲烷吸附量 (2.3 节中 273 K 吸附量为

13.2 cm<sup>3</sup>/g, 298 K 吸附量为 6.9 cm<sup>3</sup>/g) 是一致的。In-BTB 的骨架没有开放金属位点, 会导致其低压下具有较低的吸附量。同时, 计算得到的吸附焓也较低, 验证了低压条件下骨架与甲烷分子具有较弱的作用力。而结构本身较为空旷, 因此, 在高压下会有较高的吸附量。需要指出的是, 降温引起工作能力增加的现象并不具有普适性, LI 等<sup>[3]</sup>报道了只有本身吸附焓比较低、孔体积比较大的结构才更容易表现出这种现象。

### 2.6 In-B TB 稳定性结果分析

为进一步证明 In-BTB 结构稳定性, 对其在高压 (8 MPa) 下的重复性进行了原位测试 (图 4c)。经过在 273 K 和 8 MPa 条件下连续循环 3 次后, 吸附量分别为 457、453 和 446 cm<sup>3</sup>/g, 工作能力均保持在 380 cm<sup>3</sup>/g 以上, 表明 In-BTB 的性能基本保持不变, In-BTB 具有一定的稳定性。

## 3 结论

(1) 通过改变模板剂的策略, 成功制备了一种钢基有机骨架材料 In-BTB, 实现了从穿插到非穿插材料的可控合成。

(2) In-BTB 在 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温测试中表现出永久性多孔结构, 具有较高的比表面积 (2487 m<sup>2</sup>/g) 和孔体积 (1.07 cm<sup>3</sup>/g)。In-BTB 在 273 K, 8 MPa 条件下的甲烷工作能力为 397 cm<sup>3</sup>/g (0.29 g/g)。

本文为开发新型甲烷存储材料提供了思路。后续将在深入了解 In-BTB 对甲烷吸附机理的基础上完善这一材料。

### 参考文献:

- [1] WEGRZYN J, GUREVICH M. Adsorbent storage of natural gas[J]. Applied Energy, 1996, 55(2): 71-83.
- [2] HE Y B, ZHOU W, QIAN G D, *et al.* Methane storage in metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 5657-5678.
- [3] LI B, WEN H M, ZHOU W, *et al.* Porous metal-organic frameworks: Promising materials for methane storage[J]. Chem, 2016, 1(4): 557-580.
- [4] US Department of Energy. ARPA-E funding opportunity announcements-DE-FOA-0000672: Methane opportunities of vehicular energy (MOVE) [EB/OL]. ARPA-E, [2023-08-08]<https://arpa-e-foa.energy.gov/Default.aspx?Search=DE-FOA-0000672> (accessed).
- [5] MENON V C, KOMARNENI S. Porous adsorbent for vehicular natural gas storage: A review[J]. Journal of Porous Materials, 1998, 5(1): 43-58.
- [6] CHEN B, OCKWIG N W, MILLWARD A R, *et al.* High H<sub>2</sub> adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 117(30): 4823-4827.
- [7] MA S Q, ZHOU H C. Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications[J]. Chemical Communications, 2010, 46(1): 44-53.
- [8] XUE D X, WANG Q, BAI J F. Amide-functionalized metal-organic frameworks: Syntheses, structures and improved gas storage and separation properties[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 378: 2-16.
- [9] FAN W D, WANG X, ZHANG X R, *et al.* Fine-tuning the pore environment of the microporous Cu-MOF for high propylene storage and efficient separation of light hydrocarbons[J]. ACS Central Science, 2019, 5(7): 1261-1268.
- [10] CUI W G, HU T L, BU X H. Metal-organic framework materials for the separation and purification of light hydrocarbons[J]. Advanced Materials, 2019, 32(3): 1806445.
- [11] JIANG H, YANG K W, ZHAO X X, *et al.* Highly stable Zr(IV)-based meta-organic frameworks for chiral separation in reversed-phase liquid chromatography[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 143(1): 390-398.
- [12] HUANG N Y, ZHENG Y T, CHEN D, *et al.* Reticular framework materials for photocatalytic organic reactions[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(22): 7949-8004.
- [13] GAO X X, LIU B S, ZHAO X D. Thiol-decorated defective metal-organic framework for effective removal of mercury(II) ion[J]. Chemosphere, 2023, 317: 137891.
- [14] ZHAO X D, ZHANG C W, LIU B S, *et al.* Resource mining from stainless steel pickling wastewater to produce metal-organic frameworks[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023, 188: 106647.
- [15] QIN H J (秦浩捷), ZHOU C (周川), ZHANG S X (张守鑫), *et al.* Progress on modulation, characterization and chemical defense of defects for Zr-based metal-organic framework[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(1): 49-60.
- [16] VERMA G, KUMAR S, VARDHAN H, *et al.* A robust soc-MOF platform exhibiting high gravimetric uptake and volumetric deliverable capacity for on-board methane storage[J]. Nano Research, 2020, 14(2): 512-517.
- [17] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, *et al.* Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks[J]. Science, 2010, 329(5990): 424-428.
- [18] CHEN Z J, LI P H, ANDERSON R, *et al.* Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy[J]. Science, 2020, 368(6488): 297-303.
- [19] YU P P, LI Q P, HU Y, *et al.* Cuboctahedron-based indium-organic frameworks for gas sorption and selective cation exchange[J]. Chemical Communications, 2016, 52(51): 7978-7981.
- [20] APEX2[CP/DK]. Madison-Wisconsin: Bruker AXS Inc, 2010.
- [21] SAINT. Data reduction software[CP/DK]. Madison-Wisconsin: Bruker AXS Inc, 2009.
- [22] SHELDRIK G M. SADABS: Program for empirical adsorption correction[CP/DK]. Germany: University of Gottingen, 1996.
- [23] DOLOMANOV O V, BOURHISL J, GILDEA R J, *et al.* OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program[J]. Journal of Applied Crystallography, 2009, 42: 339-341.
- [24] SPEK A L. Single-crystal structure validation with the program PLATON[J]. Journal of Applied Crystallography, 2003, 36: 7-13.
- [25] WALTON K S, SNURR R Q. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(27): 8552-8556.
- [26] JIANG J C, FURUKAWA H, ZHANG Y B, *et al.* High methane storage working capacity in metal-organic frameworks with acrylate links[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(32): 10244-10251.
- [27] ZHANG Z H, FANG H, XUE D X, *et al.* Tuning open metal site-free ncb type of metal-organic frameworks for simultaneously high gravimetric and volumetric methane storage working capacities[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(37): 44956-44963.
- [28] LIN J M, HE C T, LIU Y, *et al.* A metal-organic framework with a pore size/shape suitable for strong binding and close packing of methane[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(15): 4674-4678.
- [29] ALEZI D, BELMABKHOUT Y, SUYETIN M, *et al.* MOF crystal chemistry paving the way to gas storage needs: Aluminum-based soc-MOF for CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> storage[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(41): 13308-13318.

- 42(2): 872-883.
- [5] LIU C X (刘彩霞), LU B S (卢柏声), LI S (李帅), *et al.* Sandwich flexible strain sensor based on silver nanoparticles-polydopamine-carbon nanotube conductive material[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2022, 39(12): 5835-5845.
- [6] LIANG C (梁程), CHENG Q F (程群峰). Progress in preparation, properties and applications of MXene fiber[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2022, 39(9): 4227-4243.
- [7] CHEN Z (陈珍), MA J Z (马建中), ZHANG W B (张文博), *et al.* Preparation and modification of MXene and its application in functional coatings[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2022, 39(11): 2172-2183.
- [8] LIU L, WANG L B, LIU X Q, *et al.* High-performance wearable strain sensor based on MXene@cotton fabric with network structure[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 889.
- [9] YUAN L, ZHANG M, ZHAO T T, *et al.* Flexible and breathable strain sensor with high performance based on MXene/nylon fabric network[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 315: 112192.
- [10] ZHAO W L, ZHENG Y Q, QIAN J N, *et al.* AgNWs/MXene derived multifunctional knitted fabric capable of high electrothermal conversion efficiency, large strain and temperature sensing, and EMI shielding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 923: 166471.
- [11] ZHENG X H, WANG Y, NIE W Q, *et al.* Elastic polyaniline nanoarrays/MXene textiles for all-solid-state supercapacitors and anisotropic strain sensors[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 158: 106985.
- [12] ZHENG X H (郑贤宏), HU Q L (胡侨乐), NIE W Q (聂文琪), *et al.* Preparation and strain sensing performance of highly stretchable MXene/TPU nanofiber yarn[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2022, 39(1): 80-85.
- [13] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene)[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633-7644.
- [14] WANG Q H, PAN X F, WANG X P, *et al.* Fabrication strategies and application fields of novel 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (MXene) composite hydrogels: A mini-review[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4): 4398-4403.
- [15] ZHANG M J, WANG M L, ZHANG M X, *et al.* Stretchable conductive  $\text{Ni}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polyester fabric strain sensor with negative resistance variation and electromagnetic interference shielding[J]. *Organic Electronics*, 2020, 81: 105677.
- [16] YANG Z, PANG Y, HAN X L, *et al.* Graphene textile strain sensor with negative resistance variation for human motion detection[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 9134-9141.
- [17] YANG K, CHENG H N, WANG B, *et al.* Highly durable and stretchable  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PPy-fabric-based strain sensor for human-motion detection[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(3): 2100675.
- [18] YANG G, XING R Q, LI Y F, *et al.* Toward high-performance multifunctional electronics: Knitted fabric-based composite with electrically conductive anisotropy and self-healing capacity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131931.
- [19] ZHENG X H, NIE W Q, HU Q L, *et al.* Multifunctional RGO/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene fabrics for electrochemical energy storage, electromagnetic interference shielding, electrothermal and human motion detection[J]. *Materials & Design*, 2021, 200: 109442.
- [20] HUANG Y, GAO L, ZHAO Y N, *et al.* Highly flexible fabric strain sensor based on graphene nanoplatelet-polyaniline nanocomposites for human gesture recognition[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(39): 45340.
- [21] ZHANG C J, ZHOU G S, RAO W D, *et al.* A simple method of fabricating nickel-coated cotton fabrics for wearable strain sensor[J]. *Cellulose*, 2018, 25(8): 4859-4870.
- [22] ZHENG Y J, LI Y L, ZHOU Y J, *et al.* High-performance wearable strain sensor based on graphene/cotton fabric with high durability and low detection limit[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(1): 1474-1485.
- [23] LEE H, GLASPER M J, LI X D, *et al.* Preparation of fabric strain sensor based on graphene for human motion monitoring[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(12): 9026-9033.
- [24] CAI G M, YANG M Y, XU Z L, *et al.* Flexible and wearable strain sensing fabrics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 396-403.
- [25] LUO J C, GAO S J, LUO H, *et al.* Superhydrophobic and breathable smart MXene-based textile for multifunctional wearable sensing electronics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126898.
- [26] YANG S T, LI C W, CHEN X Y, *et al.* Facile fabrication of high-performance pen ink-decorated textile strain sensors for human motion detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(17): 19874-19881.

(上接第 1013 页)

- [30] LIANG C C, SHI Z L, HE C T, *et al.* Engineering of pore geometry for ultrahigh capacity methane storage in mesoporous metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(38): 13300-13303.
- [31] LI H X, ZHANG Z H, WANG Q, *et al.* Molecular spheres inspired self-assembly of hydrolytically stable mesoporous zirconium-based metal-organic frameworks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(12): 8015-8020.
- [32] MASON J A, VEENSTRA M, LONG J R. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(1): 32-51.
- [33] SPANOPOULOS I, TSANGARAKIS C, KLONTZASL E, *et al.* Reticular synthesis of HKUST-like tbo-MOFs with enhanced  $\text{CH}_4$  storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(5): 1568-1574.
- [34] ZHANG Y F, ZHANG Z H, RITTER L, *et al.* New reticular chemistry of the rod secondary building unit: Synthesis, structure, and natural gas storage of a series of three-way rod amide-functionalized metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(31): 12202-12211.
- [35] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006 128(4): 1304-1305.
- [36] MA S Q, SUN D F, SIMMONS J M, *et al.* Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(3): 1012-1016.